

PERMUTATION DES SUBSTITUANTS DES DIHYDRO-3,4 NAPHTALENES DISUBSTITUES
EN 1-2 AU COURS DES REACTIONS DE DISMUTATION.

MM. Hervé Tournier, Rémi Longeray et Jacques Dreux.

Département de Chimie Organique, Laboratoire de Synthèse Organique, ESCIL
43, Bd du 11 Novembre 1918, 69 - VILLEURBANNE (France).

(Received in France 1 December 1969; received in UK for publication 4 December 1969)

Nous avons précisé dans une communication précédente (1) le mécanisme et la stéréochimie de la dismutation en milieu acide des dihydro-3,4 naphthalènes disubstitués en 1-2 ou en 1-3. L'observation d'une permutation de substituants lors de la dismutation du méthyl-1 phényl-2 dihydro-3,4 naphthalène (I) nous a conduits à vérifier si cette isomérisation s'observe aussi avec d'autres systèmes insaturés.

La dismutation à 0° dans l'acide sulfurique à 90 %, du méthyl-1 phényl-2 dihydro-3,4 naphthalène (I) conduit, à côté des tétralines (IIc et IIt) et du naphthalène (III) normalement attendus, au méthyl-2 phényl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène cis (V) et au méthyl-2 phényl-1 naphthalène (VI). Dans les mêmes conditions le méthyl-2 phényl-1 dihydro-3,4 naphthalène (IV) conduit à un mélange identique. En outre un essai de dismutation de la dialine (I) pendant 5 minutes à 100° dans l'acide sulfurique à 90 %, en accélérant l'isomérisation tout en laissant la dismutation incomplète, nous a permis d'observer la formation de la dialine (IV) à côté de la dialine (I) non transformée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Action H ₂ SO ₄ 90 %	(I) %	(IIc) %	(IIt) %	(III) %	(IV) %	(V) %	(VI) %	
15 h à 0°	(I)	0	27	15	35	0	11,5	11,5
	(IV)	0	22	13	35	0	13	17
5 mn à 100°	(I)	41	14,5	6	16,5	12,5	2,5	7

Bien que de très nombreuses migrations faisant intervenir des carbocations aient été étudiées, à notre connaissance une seule permutation de substituants de systèmes éthyléniques en milieu acide a été signalée par Grimaud et Laurent (2), qui ont isomérisé

le méthyl-2 phényl-3 butène-2 marqué au ^{14}C en 3, par l'acide paratoluène sulfonique :



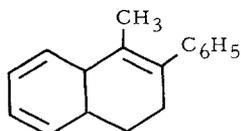
Ces résultats nous ont amenés à traiter 5 minutes à 100° , dans l'acide sulfurique à 90 % des analogues structuraux éthyléniques des dialines (I) et (IV). C'est ainsi que nous avons choisi le diméthyl-stilbène trans (VII) par analogie avec le motif éthylénique de la dialine (I) et le méthyl-2 diphenyl-1,1 propène (IX) pour correspondre à la dialine (IV).

Les résultats sont exprimés dans le tableau II.

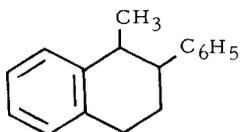
TABLEAU II

Ethylénique isomérisé	(VII) %	(VIII) %	(IX) %
(VII)	56,5	20,5	23
(IX)	16	9	75

Dans ce cas, il n'est pas possible d'atteindre l'équilibre en partant de (VII) ou de (IX), car un chauffage prolongé provoque une résinification importante des composés éthyléniques, tandis que l'acide sulfurique à 0° demeure sans action. D'autre part, en plus du phénomène de permutation on note une isomérisation trans \rightarrow cis du diméthyl-stilbène (VII) en (VIII). L'isomérisation trans-cis en milieu acide du diméthyl-stilbène a déjà été signalée dans la littérature (3,4).

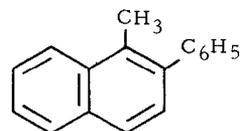


(I)

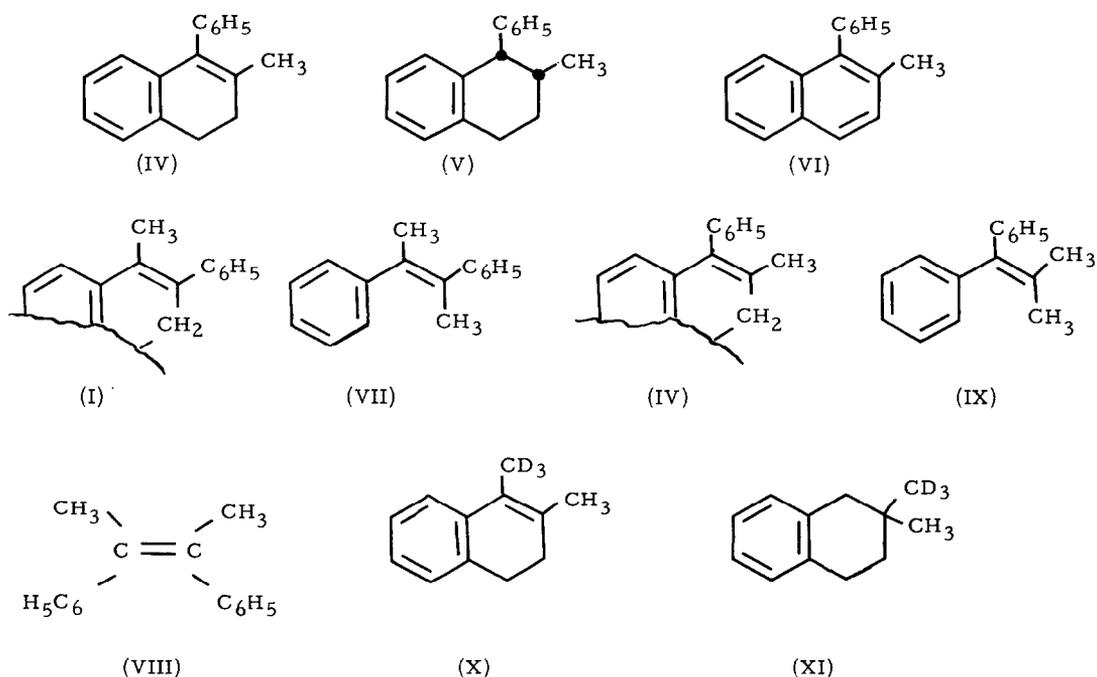


(IIc) cis

(IIt) trans

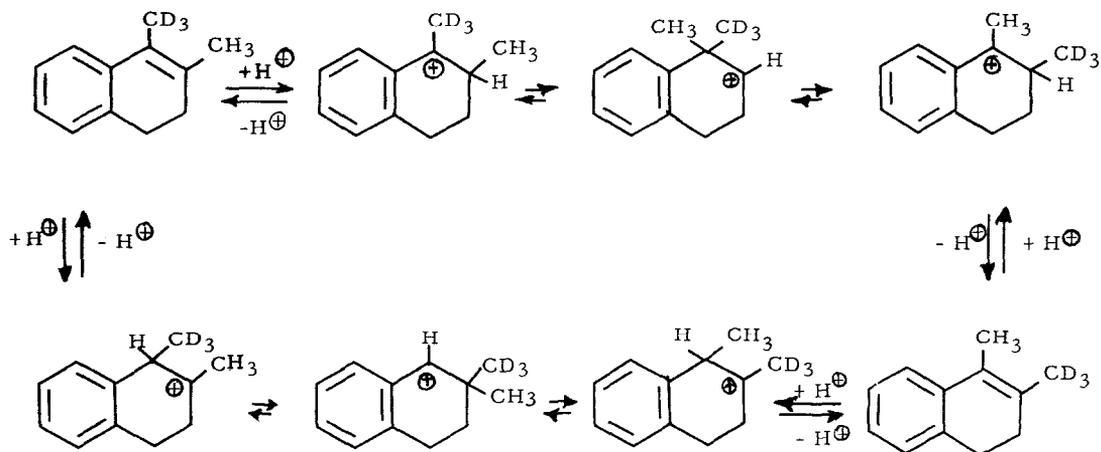


(III)



Il faut cependant observer que dans les systèmes précédents, la permutation se produit entre un groupe phényle et un groupe méthyle. Dans le but d'examiner le comportement de deux groupes méthyles nous avons synthétisé la diméthyl-1,2 dialine (X) avec le groupe CD_3 en 1, par déshydratation du tétranol-1 correspondant, obtenu par action de l'iodure de méthyle (CD_3) magnésium sur la méthyl-2 tétralone-1.

La dismutation par l'acide sulfurique à 90 % de la dialine (X) conduit aux tétralines (47,5 %) et au naphthalène (48 %), normalement attendus avec pour chaque composé un taux de permutation des groupes CH_3 et CD_3 compris entre 25 et 30 % (la permutation s'observe par apparition du signal correspondant au groupe méthyle en 1 en spectrographie de RMN, technique utilisée pour les identifications et les dosages ; l'éventualité d'un échange isotopique au niveau des groupes méthyles a été écartée par une série d'essais avec D_2SO_4). On observe en outre dans le cas de la dismutation de la dialine (X) l'apparition de 4,5 % de diméthyl-2,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (XI) possédant un groupe gem-diméthyle. Cette dernière observation associée au schéma envisagé par Grimaud et Laurent (2) dans le cas du méthyl-2 phényl-3 butène-2, permet d'expliquer la permutation des groupes substituant la dialine en 1-2 par le cycle d'équilibres suivants :



Cette séquence doit compléter le schéma réactionnel précédemment proposé (1) et remplacer le seul carbocation qui était envisagé comme accepteur d'ion hydrure. On remarquera que tous les carbocations en position 1 sont réduits et que leur probabilité d'existence est reflétée par le pourcentage des tétralines correspondantes isolées. Les carbocations en position 2 ne peuvent être envisagés que comme des intermédiaires de temps de vie très court, intervenant au cours des migrations de substituants, et ne pouvant accepter dans ces conditions un ion hydrure provenant d'une autre molécule.

Nous remercions M. le Professeur Laurent pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

REFERENCES

- (1) H. TOURNIER, R. LONGERAY et J. DREUX, *Tetrahedron Letters*, 21, 1269 (1969).
- (2) J. GRIMAUD et A. LAURENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3599 (1967).
- (3) M. RAMARD-LUCAS et M. E. SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 718 (1929).
- (4) O. SIMAMURA et H. SUZUKI, *Bull. chem. Soc. Japan*, 27, 231 (1954).